

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-306583  
(P2002-306583A)

(43)公開日 平成14年10月22日(2002. 10. 22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

A 6 1 L 9/01

A 6 1 L 9/01

H 4 C 0 8 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-116822(P2001-116822)

(22)出願日 平成13年4月16日(2001. 4. 16)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 田中 成佳

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72)発明者 辻井 善明

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 消臭剤

(57)【要約】

【課題】 それ自身の臭気が低く、且つアミン類及びメルカプタン類及び低級脂肪酸の臭気に対して優れた消臭効果を示す消臭剤を提供する。

【解決手段】 ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに水を含む、特定のpH緩衝能を有する消臭剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、並びに水を含有し、下記に示される測定法による pH 変動値が  $\pm 0.3$  の範囲にある消臭剤。

＜pH 変動値の測定法＞消臭剤から、ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の合計量が 5 ミリモル／リットルで、25℃での pH が約 7 の試験用消臭剤を調製する。このときの pH を初期 pH とする。この試験用消臭剤 50 ml に、0.1 N 塩酸水溶液又は 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.05 ml を加え、25℃における pH を測定し、この pH を終期 pH とする。pH 変動値は、下記の式に従い求める。

$$\text{pH 変動値} = (\text{初期 pH}) - (\text{終期 pH})$$

【請求項 2】 有機二塩基酸及び／又はその塩を含有する請求項 1 記載の消臭剤。

【請求項 3】 有機二塩基酸の 25℃における第 1 番目の酸解離指数と第 2 番目の酸解離指数の差が 1.7 以上である請求項 2 記載の消臭剤。

【請求項 4】 有機二塩基酸の 25℃における第 2 番目の酸解離指数が 6～8 である請求項 2 又は 3 記載の消臭剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低級脂肪酸類、アミン類及びメルカプタン類等の臭気を有効に除去しうる消臭剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に悪臭は多くの臭気物質の複合臭で、中でも酢酸やイソ吉草酸等の低級脂肪酸、アンモニアやトリメチルアミンなどのアミン類及びメチルメルカプタンなどのメルカプタン類の臭気は政令で悪臭物質に指定されている。従来、これらの悪臭の消臭にはベタイン構造を有する化合物が有効であることが特開昭 62-102760 号に開示されているが、その効果は十分でない。また、アミン類やメルカプタン類の消臭にはピルビン酸エステルが効果的であることが特開平 6-121822 号に開示されているが、ピルビン酸エステル自体独特の芳香を持ち、用途が限定的であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、消臭剤自身の特有の臭気が低く、低級脂肪酸やアミン類及びメルカプタン類等の種々の悪臭成分に対して効果の高い消臭剤を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、並びに水を含有し、下記に示される測定法による pH 変動値が  $\pm 0.3$  の範囲にある消臭剤を提

供するものである。

＜pH 変動値の測定法＞消臭剤から、ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物の合計量が 5 ミリモル／リットルで、25℃での pH が約 7 の試験用消臭剤を調製する。このときの pH を初期 pH とする。この試験用消臭剤 50 ml に、0.1 N 塩酸水溶液又は 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.05 ml を加え、25℃における pH を測定し、この pH を終期 pH とする。pH 変動値は、下記の式に従い求める。

$$\text{pH 変動値} = (\text{初期 pH}) - (\text{終期 pH})$$

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明では、ピルビン酸、グリオキシル酸及びそれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物（以下、ピルビン酸等という）が用いられる。ピルビン酸等の含有量は、消臭する悪臭の濃度によって異なるが、消臭剤中に 0.001 重量%以上含有されていれば良く、好ましくは 0.01～10.0 重量%の範囲である。

【0006】ピルビン酸等の独特の酸臭は、pH をほぼ中性に保つことで、アミン類やメルカプタン類に対しての消臭効果を損なうことなく抑制できる。

【0007】本発明の消臭剤は、ピルビン酸等を含有した上で、pH をほぼ中性に保つ作用があればよい。

【0008】すなわち、上記の測定法による pH 変動値が  $\pm 0.3$ 、更に  $\pm 0.1$  の範囲にあること、すなわち酸やアルカリに対する pH 変動値が何れも  $\pm 0.3$  の範囲にあることが好ましい。このような pH 緩衝能は、例えば、リン酸水素 2 カリウムとリン酸水素 2 ナトリウムからなるミカエリスの緩衝液やリン酸水素 2 ナトリウムとクエン酸からなるマツキルベイン緩衝液等を用い、これらとピルビン酸等を混合することで達成できる。

【0009】また、本発明の消臭剤は、有機二塩基酸及び／又はその塩を含有する方が好ましく、例示すればフタル酸水素カリウムと水酸化ナトリウムからなるクラークスの緩衝液等が挙げられる。さらに、有機二塩基酸は 25℃において第 1 酸解離指数と第 2 酸解離指数の差（以下指数差という）が 1.7 以上の有機二塩基酸が特に好ましい。

【0010】酸解離指数は、例えば The Journal of Physical Chemistry vol. 68, number 6, page 1560 (1964) 記載の方法（イ）で測定できる。また、より簡便には、京都電子工業株式会社製の電位差自動滴定装置（例えば AT 310 J 等）を用いて測定する方法（ロ）を用いることができる。また、従来からあるデータを活用してもよい。例えばコンピュドラッグ (Compudrug) 社製のピーケーエーベース (pKaBASE) 等のデータベース（ハ）により、有機二塩基酸を選択することができる。有機二塩基酸の第 1 酸解離指数と第 2 酸解離指数は、方法（イ）～（ハ）のいずれかの方法により求めればよい。方法



(ハ) に従い、具体的な物質とその第1酸解離指数 ( $pK_1$ ) と第2酸解離指数 ( $pK_2$ ) を表1に示す。

\* 【0011】  
\* 【表1】

有機二塩基酸	$pK_1$	$pK_2$	指数差
トランス-1, 2-シクロペンタンジカルボン酸	4.14	5.99	1.85
トランス-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸	4.30	6.06	1.76
トランス-1, 2-シクロヘプタンジカルボン酸	4.30	6.18	1.88
トランス-1, 2-シクロオクタンジカルボン酸	4.37	6.24	1.87
シス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸	3.56	6.65	3.09
シス-1, 2-シクロブタンジカルボン酸	4.16	6.23	2.07
シス-1, 2-シクロペンタンジカルボン酸	4.42	6.57	2.15
シス-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸	4.25	6.74	2.49
シス-1, 2-シクロヘプタンジカルボン酸	3.87	7.50	3.63
シス-1, 2-シクロオクタンジカルボン酸	3.99	7.34	3.35
3, 3-ジメチル-シス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸	2.61	8.17	5.56
2, 3-ジメチルコハク酸	3.92	6.00	2.08
2, 3-ジエチルコハク酸	3.52	6.46	2.94
2, 3-ジ- <i>t</i> -ブチルコハク酸	2.20	10.26	8.06
2-エチル-3-メチルコハク酸	3.20	6.10	2.90
テトラメチルコハク酸	3.56	7.41	3.85
フェニルコハク酸	3.78	5.55	1.77
3, 3-ジメチルグルタル酸	3.85	8.45	4.60
3, 3-ジエチルグルタル酸	3.67	7.42	3.75
3, 3-ジプロピルグルタル酸	3.65	7.48	3.83
3, 3-ジイソプロピルグルタル酸	3.63	7.58	3.95
3-メチル-3-エチルグルタル酸	3.62	6.70	3.08
3-イソプロピル-3-メチルグルタル酸	3.78	6.92	3.14
3- <i>t</i> -ブチル-3-メチルグルタル酸	3.61	7.49	3.88
2-エチル-2-(1-エチルプロピル)グルタル酸	2.15	7.31	5.16
3-メチル-3-フェニルグルタル酸	4.12	6.17	2.05
3-エチル-3-フェニルグルタル酸	3.89	6.95	3.06
3, 3-ジフェニルグルタル酸	4.02	6.81	2.79
3-フェニル-3-プロピルグルタル酸	3.88	6.94	3.06
2-メチルシクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.53	6.89	3.36
3-メチルシクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.49	6.08	2.59
4-メチルシクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.49	6.10	2.61
シクロペンチル-1, 1-ジ酢酸	3.80	6.77	2.97
3-メチルシクロペンチル-1, 1-ジ酢酸	3.79	6.74	2.95
シクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.49	7.08	3.59
2-メチルマロン酸	3.05	5.76	2.71
2-エチルマロン酸	2.96	5.81	2.85
2-イソプロピルマロン酸	2.92	5.88	2.96
2- <i>t</i> -ブチルマロン酸	2.92	7.04	4.12
2, 2-ジメチルマロン酸	3.03	5.73	2.70
2-ジエチルマロン酸	2.15	7.42	5.27
2, 2-ジプロピルマロン酸	1.86	7.18	5.32
2, 2-ジイソプロピルマロン酸	2.12	8.85	6.73
2-エチル-2-メチルマロン酸	2.20	6.65	4.45
2-エチル-2-イソプロピルマロン酸	2.03	8.10	6.07

【0012】また、界面活性剤能を有する化合物として、アルキル鎖又はアルケニル鎖の炭素数が8～18のアルキル又はアルケニルコハク酸等が挙げられる。これらの第1酸解離指数は4.1付近、第2解離指数は6.1付近（指数差2）である。

【0013】指数差が1.7以上の有機二塩基酸で容易に合成できるものとしてイソプレン、シクロペンタジエン、ミルセン等のジエン化合物とマレイン酸やシトラコン酸等のジエノフィル化合物のディールスアルダー反応

物が挙げられる。例えば、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸 ( $pK_2=6.75$ 、 $pK_1=4.01$ ；指数差は2.74) 等が挙げられる。これらの反応物は反応で新たに生成した二重結合を水素添加したものも使用することができ、例えばイソプレンとマレイン酸のディールスアルダー反応物を水素添加した4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸 ( $pK_2=6.74$ 、 $pK_1=4.25$ ；指数差は2.49) 等が挙げられる。

【0014】また、その他合成できるものとしてアルキルリン酸エステル、酒石酸をアルデヒド、ケトン、ホスゲンでアセタール化、ケタール化、炭酸エステル化したものが挙げられる。

【0015】これらの内で、より好ましいものは第2酸解離指数が6～8のものであり、具体的にはシス-1, 2-シクロオクタジカルボン酸、シス-1, 2-シクロヘプタジカルボン酸、シス-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、シス-1, 2-シクロペンタジカルボン酸、シス-1, 2-シクロペプタジカルボン酸、シス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸、トランス-1, 2-シクロオクタジカルボン酸、トランス-1, 2-シクロヘプタジカルボン酸、トランス-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、アルキル鎖又はアルケニル鎖の炭素数が8～18のアルキル又はアルケニルコハク酸等が選ばれる。

【0016】上記有機二塩基酸は塩として緩衝液を形成するが、対塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩等から選ばれ、好ましくはカリウムやナトリウムのアルカリ金属塩が選ばれる。

【0017】有機二塩基酸及び／又はその塩の含有割合は、ピルビン酸等の含有量によって異なるが、本発明の消臭剤中に0.001重量%以上含有されておれば良く、好ましくは0.1～50.0重量%の範囲である。

【0018】本発明の消臭剤のpH(25℃)は、ほぼ中性に保つことが好ましく、pH(25℃)=6～8の範囲が消臭効果の点でより好ましい。この範囲のpHとなるように、ピルビン酸及び／又はグリオキシル酸、有機二塩基酸及び／又はその塩等の比率を調整することが

好ましい。  
【0019】また、本発明では、殺菌や抗菌のために、また繊維消臭用としては処理後の繊維製品からの液体消臭剤の揮発を容易にして乾燥させやすくするため、エタノールを配合することができ、その配合量は1～15重量%、更に2～12重量%が好ましい。なお、エタノールは変性エタノールを使用することができ、特に8-アセチル化蔗糖変性エタノール又はポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム変性エタノールを用いることが好ましい。最も好ましくは、水とエタノールの合計が本発明の消臭剤の90重量%～99.5重量%を占めることである。

【0020】また、本発明の消臭剤は、炭素数が8～22のアルキル又はアルケニル基を1又は2つ有する陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤又は両性界面活性剤等の界面活性剤を含有することができ、陰イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤が好ましい。陰イオン界面活性剤としては、アルキル又はアルケニル基の炭素数が8～18の陰イオン界面活性剤であって、具体的にはアルキルベンゼンスルホン酸塩、

アルキル硫酸エステル塩、エチレンオキサイド平均付加モル数(以下、EOPと表記する)が1.0～20.0のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、EOPが1.0～20.0のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩もしくはEOPが0～8.0のポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸塩、非イオン界面活性剤としては、アルキル又はアルケニル基の炭素数が8～18の非イオン界面活性剤であって、具体的には、平均糖縮合度が1.0～2.0のアルキルグリコシド、EOPが1.0～40.0のポリオキシエチレンアルキルエーテル、EOPが1.0～40.0のポリオキシエチレングリセリド、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル及びモノ長鎖アルキルタイプのアミンオキサイドが挙げられる。これら界面活性剤の中でも、空間用スプレー式の消臭剤として使用する場合は、炭素数が8～18のアルキル基又はアルケニル基がグルコースの1位の場所に1つ付加した、グルコース残基の重合が1.2～1.8アルキルグリコシドを使用することが、後述する香料による効果が向上され好ましい。また、繊維製品用の消臭剤として使用する場合は、炭素数が8～18のアルキル基を有するモノアルキルジメチルアミンオキサイドや脂肪酸アミドプロピルジメチルアミンオキサイドを用いることが好ましい。

【0021】これら界面活性剤の本発明の消臭剤中の配合量は、0.005～10重量%が好ましく、特に、5重量%未満が好ましく、更には陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の合計量として0.05～3重量%の濃度で配合することがより好ましい。

【0022】本発明には、香料を0.001～2重量%、より好ましくは0.005～1重量%、最も好ましくは0.01～1重量%配合することで、より好適な消臭効果を得ることができる。香料は単体香料を使用するものでもよいが、調合香料を使用することが好ましい。香料を構成する具体的な香料成分としては、ミント系香気をもつ香料成分として、1-カルボン、1-メントン、1-メントール等の他に、天然精油としては、ハッカオイル、ペパーミントオイル、スペアミントオイル等が挙げられ、柑橘系香気をもつ香料成分として、リモネン、シトラール、ジハイドロミセノール等の他に、天然精油としては、レモンオイル、オレンジオイル、ライムオイル、グレープフルーツオイル、ベルガモットオイル、レモングラスオイル等が挙げられる。またハーブ系香気をもつ香料成分として、メチルサリシレート、チモール、1,8-シネオール、リナロール、シトネロール、ゲラニオール、テルピネオール、カンファー等の他に、天然精油としては、ユーカリプタスオイル、ゼラニウムオイル、シトロネラオイル等が挙げられ、ウッディ系香気をもつ香料成分として、a, b-ピネンの他



に、天然精油としては、ヒノキオイル、セダーオイル、  
パインオイル、ヒバオイル等が挙げられる。

【0023】これらの香料成分のうち、1-カルボン、  
ゲラニオール、シトラール、チモール、1, 8-シネオ  
ール、ペパーミントオイル、スペアミントオイル、レモ  
ングラス、ヒバオイルは、抗菌作用を有するため、例え  
ば繊維製品の消臭に使用する場合、繊維に付着した皮脂  
・汗成分からの細菌等の繁殖による悪臭の発生を抑制す  
るため特に好ましい香料である。本発明では、前記抗菌  
作用を有する香料成分が全香料成分中の3~100重量

%, 特に10~100重量%を占めることが好ましい。  
【0024】なお、香料は、2-メチルー2, 4-ジヒ  
ドロキシブタン、2-メチルー2, 4-ジヒドロキシペ  
ンタン、2, 4-ジヒドロキシブタン、ジプロピレング  
リコール及びトリプロピレングリコールから選ばれる一  
種以上の化合物に希釈したものを配合することが好まし  
い。

【0025】本発明の消臭剤には、更に可溶化剤とし  
て、イソプロパノール等の低級（炭素数3~4）アルコ  
ール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、  
グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類（炭素  
数2~12）、p-トルエンスルホン酸塩、m-キシレ  
ンスルホン酸塩等の芳香族スルホン酸塩類を配合するこ  
とができる。また、食用の色素、増粘剤等を所望により  
配合してもよく、メチルパラベン、安息香酸ナトリウム  
塩、プロキセルBDN等の防腐・防黴剤を配合することが  
好ましい。

【0026】更に酸化防止剤、防腐剤、色素、紫外線吸  
収剤等の通常の添加剤を加えることもできる。本発明の  
消臭剤を用いて、応じて液状、粉状、ゲル状、粒状等の  
種々の形状の製品を得ることができる。また、本発明の  
消臭剤は、他の消臭剤と組合わせて用いることもでき  
る。

【0027】本発明の消臭剤をスプレー容器に充填する  
ことでスプレー式消臭剤が得られる。スプレー容器とし  
ては、例えば、特開昭50-78909号公報の第1  
図、第3図又は第4図に示されているような、一回の噴  
霧量が0.2ml~0.5ml程度のミストタイプのス  
プレー付き容器や、実開平4-37554号公報の第1  
図に示されているような液垂れ防止性や噴霧の均一性に  
優れる蓄圧式トリガーを用いることが良好である。

【0028】本発明の消臭剤は中性で人体に対する安全  
性が高く、服や靴下やカーペット、ソファ、車のシー  
ト、カーテンなど身体と接する可能性のある物品へスプ  
レーしても良く、また、身体に直接スプレーしても良  
い。また、シートや紙ナプキンに含浸させて使ってもよ  
い。更に本発明の消臭剤は、ごみ箱、生ゴミ、冷蔵庫内  
の悪臭、下水処理の悪臭、塵芥処理場の悪臭、家畜舎の  
悪臭等の消臭に利用することができる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、消臭剤自身の特有の臭  
気が低く、且つ人体への安全性が高い、低級脂肪酸やア  
ミン類及びメルカプタン類等の種々の悪臭成分に対して  
効果の高い消臭剤を得ることができる。

【0030】

【実施例】（消臭効果の測定）悪臭物質として、窒素系  
悪臭のアンモニア、硫黄系悪臭のメチルメルカプタン、  
低級脂肪酸のイソ吉草酸を用いて消臭効果の測定を行っ  
た。

【0031】まず、悪臭標準液の調製を以下の様に行い  
マイクロシリンジで100mlのガラス瓶に注入し、ガ  
ラス瓶の中の悪臭濃度をガステックの検知管で測定しブ  
ランクとした。その際、アンモニアは市販28%アンモ  
ニア水を3倍に希釈したものを1マイクロリットル注入  
した。そのときのブランクのアンモニア濃度は約700  
ppmであった。また、メチルメルカプタンは市販メチ  
ルメルカプタンアンプル（1μg/1μL）を2μL注  
入した。その時のブランクのメチルメルカプタン濃度は  
約5ppmであった。また、イソ吉草酸は市販の試薬を  
そのまま0.3μL注入した。その時のブランクのイソ  
吉草酸濃度は約100ppmであった。

【0032】（消臭剤の調製）

参考例1（消臭剤1の調製）

シス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸15g  
（0.087モル）と48%水酸化カリウム水溶液17  
gを50gのイオン交換水に溶かした。その溶液にグリ  
オキシル酸一水和物を4g（0.044モル）加え、p  
H（25℃）を7に調整し、全量をイオン交換水で10  
0gにして消臭剤1として評価した。この消臭剤1のp  
H変動値を前記の方法で測定したところ、0.1N塩酸  
水溶液の添加に対して、0.02であった。

【0033】参考例2（消臭剤2の調製）

シス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸15g  
（0.087モル）と48%水酸化カリウム水溶液17  
gを50gのイオン交換水に溶かした。その溶液にピル  
ビン酸を3.9g（0.044モル）加え、pH（25  
℃）を7に調整し、全量をイオン交換水で100gにし  
て消臭剤2として評価した。この消臭剤2のpH変動値  
を前記の方法で測定したところ、0.1N塩酸水溶液の  
添加に対して、0.02であった。

【0034】参考例3（消臭剤3の調製）

参考例1のシス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
15gの代わりに4-メチルシクロヘキサ-1, 2-  
ジカルボン酸16.2g（0.082モル）用いた他は  
参考例1と同様に消臭剤3を調製し評価した。この消臭  
剤3のpH変動値を前記の方法で測定したところ、0.  
1N塩酸水溶液の添加に対して、0.03であった。

【0035】参考例4（消臭剤4の調製）

参考例1のシス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸  
15gの代わりにリン酸8g（0.082モル）を用

い、48%水酸化カリウム水溶液の代わりに48%水酸化ナトリウム水溶液を用いた他は参考例1と同様に消臭剤4を調製し評価した。この消臭剤4のpH変動値を前記の方法で測定したところ、0.1N塩酸水溶液の添加に対して、0.03であった。

【0036】実施例1～4

参考例にて調製した消臭剤1～4の50mgを100mlのガラス瓶に入れ、ブランクを求めた量と同じ量の悪臭標準液を投入し、振とう機にて室温で20分間振とうした(120回/分)。ガステック検知管でガラス瓶内の悪臭濃度を測定し以下の式に従い消臭率を求めた。

消臭率(%)＝〔(ブランクの濃度－サンプル中の残存濃度)／ブランクの濃度〕×100。

【0037】また、比較例1としてグリオキシル酸3.3重量%水溶液50mg、比較例2としてピルビン酸

＊3.9重量%水溶液50mg、比較例3としてシス－1,2－シクロヘキサンジカルボン酸15gと48%水酸化カリウム水溶液17gをイオン交換水に溶解させて全量を100gにした中性水溶液50mgを用い、実施例と同様にして消臭効果を比較した。なお、比較例1及び2の水溶液(消臭剤)のpH変動値を前記の方法で測定したところ、0.1N塩酸水溶液の添加に対して、0.4であった。

【0038】また、消臭剤自体の匂いをみるため、消臭剤1gを10cm四方の綿布にスプレーし、熟練パネラー5人で酸臭の有無を、3；強い酸臭、2；酸臭、1；かすかに酸臭、0；無臭の4段階で評価し、その平均値を求めた。結果を表2にまとめた。

【0039】

【表2】

		消臭剤	消臭率(%)			布にスプレーした 消臭剤の臭い
			アンモニア	イソ吉草酸	メチルメルカプタン	
実施例	1	消臭剤1	97	90	80	0
	2	消臭剤2	98	85	60	0.5
	3	消臭剤3	98	91	82	0
	4	消臭剤4	95	90	80	0
比較例	1	グリオキシル酸	99	0	82	3
	2	ピルビン酸	99	0	63	3
	3	シス-1,2-シクロヘキサン ジカルボン酸カリウム	95	95	11	0

【0040】表2に示した結果のように、本発明の消臭剤は消臭剤自体にほとんど匂いはなくまたアンモニア、※

※イソ吉草酸、メチルメルカプタンといったあらゆるタイプの悪臭に対して高い消臭効果が認められた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C080 AA04 AA06 BB02 CC05 CC09  
HH03 KK08 LL03 MM14 NN14  
QQ01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-306583

(43)Date of publication of application : 22.10.2002

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

(21)Application number : 2001-116822

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 16.04.2001

(72)Inventor : TANAKA SHIGEYOSHI  
TSUJII YOSHIKI

## (54) DEODORANT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deodorant which is low in its own odor and exhibits an excellent deodorization effect to the odors of amines, mercaptans and lower fatty acids.

SOLUTION: At least one of the compounds selected from pyruvic acids, glyoxylic acids and their salts as well as the deodorant containing water and having a specific pH buffer capacity.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A deodorizer which has a pH change value by a measuring method which contains at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, and water, and is shown below in the range of \*\*0.3.

In the total quantity of at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, from a <measuring method of pH change value> deodorizer, pH in 25 \*\* prepares a deodorizer for an examination of about 7 in 5 millimols / liter. pH at this time is set to pH the first stage. 0.1N hydrochloric acid aqueous solution or 0.05 ml of 0.1N sodium hydroxide solution is added to 50 ml of this deodorizer for an examination, pH at 25 \*\* is measured, and this pH is set to telophase pH. A pH change value is calculated according to the following formula.  
PH change value = (initial pH) - (telophase pH)

[Claim 2]The deodorizer containing organic dibasic acid and/or its salt according to claim 1.

[Claim 3]The deodorizer according to claim 2 whose difference of the 1st acid dissociation exponent at 25 \*\* of organic dibasic acid and the 2nd acid dissociation exponent is 1.7 or more.

[Claim 4]The deodorizer according to claim 2 or 3 whose 2nd acid dissociation exponent at 25 \*\* of organic dibasic acid is 6-8.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the deodorizer from which bad smells, such as lower fatty acid, amines, and mercaptans, can be removed effectively.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, an offensive odor is a compound smell of much odorant, and the bad smell of mercaptans, such as amines, such as lower fatty acid, such as acetic acid and isovaleric acid, ammonia, and trimethylamine, and methyl mercaptan, is especially specified as the malodorous substance by the government ordinance. Conventionally, although it is indicated by JP,62-102760,A that the compound which has betaine structure is effective in deodorization of these offensive odors, the effect does not have it. [ enough ] Although it was indicated by JP,H6-121822,A that pyruvic acid ester is effective for deodorization of amines or mercaptans, it had aroma peculiar to pyruvic acid ester itself, and the use was restrictive.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]A deodorizer's own characteristic bad smell of SUBJECT of this invention is low, and it is providing the high deodorizer of an effect to various malodorous components, such as lower fatty acid, amines, mercaptans.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention contains at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, and water, and provides a deodorizer which has a pH change value by a measuring method shown below in the range of  $\pm 0.3$ .

In the total quantity of at least one sort of compounds chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts, from a <measuring method of pH change value> deodorizer, pH in 25  $\pm$  prepares a deodorizer for an examination of about 7 in 5 millimols / liter. pH at this time is set to pH the first stage. 0.1N hydrochloric acid aqueous solution or 0.05 ml of 0.1N sodium hydroxide solution is added to 50 ml of this deodorizer for an examination, pH at 25  $\pm$  is measured, and this pH is set to telophase pH. A pH change value is calculated according to the following formula.  
$$\text{PH change value} = (\text{initial pH}) - (\text{telophase pH})$$

[0005]

[Embodiment of the Invention]In this invention, at least one sort of compounds (henceforth pyruvic acid etc.) chosen from pyruvic acid, glyoxylic acid, and those salts are used. Although content, such as pyruvic acid, changes with concentration of the offensive odor which deodorizes, what is necessary is just to contain it 0.001% of the weight or more in the deodorizer, and it is 0.01 to 10.0% of the weight of a range preferably.

[0006]Peculiar acid smells, such as pyruvic acid, are maintaining pH at neutrality mostly, and they can be controlled, without spoiling the deodorant effect over amines or mercaptans.

[0007]The deodorizer of this invention should just have the operation which maintains pH at neutrality mostly, after containing pyruvic acid etc.

[0008]That is, it is preferred that the pH change value by the above-mentioned measuring method is in the range of  $\pm 0.3$  and also  $\pm 0.1$ , i.e., all have a pH change value to acid or alkali in the range of  $\pm 0.3$ . Such pH buffering ability can be attained by mixing these, pyruvic acid, etc. using the pine kill vein buffer solution etc. which consist of buffer solution, disodium hydrogen-phosphate, and citrate of Michaelis which consists of dibasic potassium phosphate and disodium hydrogen-phosphate, for example.

[0009]It is more desirable for the deodorizer of this invention to contain organic dibasic acid and/or its salt, and if it illustrates, the buffer solution etc. of Clerks RABUSU which consists of acid potassium phthalate and sodium hydroxide will be mentioned. In 25  $\pm$ , 1.7 or more organic dibasic acid has [ especially organic dibasic acid ] a preferred difference (henceforth exponent difference) of the 1st acid dissociation exponent and the second acid dissociation exponent.

[0010]An acid dissociation exponent can be measured, for example by method (b) of The Journal of Physical Chemistry vol.68, number6, and page1560 (1964) description. Method (\*\*) measured using the potential difference automatic titrator by Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. (for example, AT310J grade) can be used simpler. A certain data may be utilized from the former. For example, organic dibasic acid can be chosen by database (\*\*), such as a PKA base (pKaBASE) made from KOMPYU drug (Compudrug). What is necessary is just to ask for the 1st acid dissociation exponent and the 2nd acid dissociation exponent of organic dibasic acid by the method of either method (b) - (\*\*). According to method (\*\*), a concrete substance, its 1st acid dissociation exponent ( $\text{pK}_1$ ), and the



2nd acid dissociation exponent ( $pK_2$ ) are shown in Table 1.

[0011]

[Table 1]

有機二塩基酸	$pK_1$	$pK_2$	指数差
トランス-1, 2-シクロペンタンジカルボン酸	4.14	5.99	1.85
トランス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸	4.30	6.06	1.76
トランス-1, 2-シクロヘプタンジカルボン酸	4.30	6.18	1.88
トランス-1, 2-シクロオクタンジカルボン酸	4.37	6.24	1.87
シス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸	3.56	6.65	3.09
シス-1, 2-シクロブタンジカルボン酸	4.16	6.23	2.07
シス-1, 2-シクロペンタンジカルボン酸	4.42	6.57	2.15
シス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸	4.25	6.74	2.49
シス-1, 2-シクロヘプタンジカルボン酸	3.87	7.50	3.63
シス-1, 2-シクロオクタンジカルボン酸	3.99	7.34	3.35
3, 3-ジメチル-シス-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸	2.61	8.17	5.56
2, 3-ジメチルコハク酸	3.92	6.00	2.08
2, 3-ジエチルコハク酸	3.52	6.46	2.94
2, 3-ジ- <i>n</i> -ブチルコハク酸	2.20	10.26	8.06
2-エチル-3-メチルコハク酸	3.20	6.10	2.90
テトラメチルコハク酸	3.56	7.41	3.85
フェニルコハク酸	3.78	5.55	1.77
3, 3-ジメチルグルタル酸	3.85	8.45	4.60
3, 3-ジエチルグルタル酸	3.67	7.42	3.75
3, 3-ジプロピルグルタル酸	3.65	7.48	3.83
3, 3-ジイソプロピルグルタル酸	3.63	7.58	3.95
3-メチル-3-エチルグルタル酸	3.62	6.70	3.08
3-イソプロピル-3-メチルグルタル酸	3.78	6.92	3.14
3- <i>n</i> -ブチル-3-メチルグルタル酸	3.61	7.49	3.88
2-エチル-2-(1-エチルプロピル)グルタル酸	2.15	7.31	5.16
3-メチル-3-フェニルグルタル酸	4.12	6.17	2.05
3-エチル-3-フェニルグルタル酸	3.89	6.95	3.06
3, 3-ジフェニルグルタル酸	4.02	6.81	2.79
3-フェニル-3-プロピルグルタル酸	3.88	6.94	3.06
2-メチルシクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.53	6.89	3.36
3-メチルシクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.49	6.08	2.59
4-メチルシクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.49	6.10	2.61
シクロペンチル-1, 1-ジ酢酸	3.80	6.77	2.97
3-メチルシクロペンチル-1, 1-ジ酢酸	3.79	6.74	2.95
シクロヘキシル-1, 1-ジ酢酸	3.49	7.08	3.59
2-メチルマロン酸	3.05	5.76	2.71
2-エチルマロン酸	2.96	5.81	2.85
2-イソプロピルマロン酸	2.92	5.88	2.96
2- <i>n</i> -ブチルマロン酸	2.92	7.04	4.12
2, 2-ジメチルマロン酸	3.03	5.73	2.70
2-ジエチルマロン酸	2.15	7.42	5.27
2, 2-ジプロピルマロン酸	1.86	7.18	5.32
2, 2-ジイソプロピルマロン酸	2.12	8.85	6.73
2-エチル-2-メチルマロン酸	2.20	6.65	4.45
2-エチル-2-イソプロピルマロン酸	2.03	8.10	6.07

[0012] The carbon number of an alkyl chain or an alkenyl chain is mentioned for alkyl or alkenyl succinic acid of 8-18, etc. as a compound which has surface-active agent ability. These 1st acid dissociation exponent is the 4.1 neighborhoods, and the 2nd dissociation exponent is the 6.1 neighborhoods (exponent difference 2).

[0013] The Diels-Alder reaction thing of diene compounds, such as isoprene, a cyclopentadiene, and a myrcene, and dienophile compounds, such as maleic acid and citraconic acid, is mentioned as what exponent difference can compound easily with 1.7 or more organic dibasic acid. For example, 5-norbornene 2,3-dicarboxylic acid ( $pK_2=6.75$  and  $pK_1=4.01$ :exponent difference are 2.74) etc. are mentioned. These reactants can use what hydrogenated the double bond newly generated at the reaction, For example, the 4-methyl- 1, 2-cyclohexanedicarboxylic acid ( $pK_2=6.74$  and  $pK_1=4.25$ :exponent difference are 2.49), etc. which hydrogenated the Diels-Alder reaction thing of



isoprene and maleic acid are mentioned.

[0014]In addition, acetalization, ketal-izing, and the carbonic-ester-ized thing are mentioned with aldehyde, ketone, and phosgene in alkyl-phosphoric-acid ester and tartaric acid as a compoundable thing.

[0015]The 2nd acid dissociation exponent of an among these more desirable thing is a thing of 6-8, Specifically \*\*\*\*- 1,2-cyclooctanedicarboxylic acid, \*\*\*\*- 1,2-cycloheptanedicarboxylic acid, \*\*\*\*- 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, \*\*\*\*- 1,2-cyclopentane dicarboxylic acid, \*\*\*\*- 1,2-SHIKUROPE butane dicarboxylic acid, \*\*\*\*- 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid, Transformer 1,2-cyclooctanedicarboxylic acid, transformer 1,2-cycloheptanedicarboxylic acid, The carbon number of transformer 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 4-methyl-1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, an alkyl chain, or an alkenyl chain is chosen for alkyl or alkenyl succinic acid of 8-18, etc.

[0016]Although the above-mentioned organic dibasic acid forms buffer solution as a salt, it is chosen out of alkali metal salt, ammonium salt, etc. as an opposite salt, and the alkali metal salt of potassium or sodium is chosen preferably.

[0017]Although the content ratio of organic dibasic acid and/or its salt changes with content, such as pyruvic acid, what is necessary is just to contain it 0.001% of the weight or more in the deodorizer of this invention, and it is 0.1 to 50.0% of the weight of a range preferably.

[0018]As for pH (25 \*\*) of the deodorizer of this invention, maintaining at neutrality mostly is preferred, and it is more preferred in respect of a deodorant effect. [ of the range of pH(25 \*\*) = 6 - 8 ] It is preferred to adjust ratios, such as pyruvic acid and/or glyoxylic acid, organic dibasic acid, and/or its salt, so that it may be set to pH of this range.

[0019]As for the loadings, in order to carry out that make easy volatilization of the liquid deodorizer from the textiles after processing, and it is easy to dry it as an object for textiles deodorization in this invention since it is sterilization and antibacterial properties, ethanol can be blended and 1 to 15 % of the weight and also 2 to 12 % of the weight are preferred. As for ethanol, it is preferred to be able to use denatured ethanol and to use 8-acetylation sucrose denatured ethanol or polyoxyethylene-alkyl-ether sodium sulfate denatured ethanol especially. Water and the sum total of ethanol are occupying 90 % of the weight - 99.5% of the weight of the deodorizer of this invention most preferably.

[0020]A carbon number can contain surface-active agents, such as 1 or an anionic surfactant which it has two, a nonionic surface active agent, a cationic surfactant, or an ampholytic surface active agent, for the alkyl or the alkenyl group of 8-22, and the deodorizer of this invention has an anionic surfactant or a preferred nonionic surface active agent. As an anionic surfactant, the carbon number of alkyl or an alkenyl group is an anionic surfactant of 8-18, Specifically Alkylbenzene sulfonates, alkyl-sulfuric-acid ester salt, The number of ethyleneoxide average addition mols (it is hereafter written as EOp) The polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric ester salt of 1.0-20.0, EOp Polyoxyethylene-alkyl-ether acetate of 1.0-20.0, Dialkyl sulfosuccinate or EOp as the polyoxyethylene alkyl sulfosuccinate of 0-8.0, and a nonionic surface active agent, The carbon number of alkyl or an alkenyl group is a nonionic surface active agent of 8-18, and specifically, In the degree of average sugar condensation, the alkyl glycoside of 1.0-2.0 and EOp The polyoxyethylene alkyl ether of 1.0-40.0, Polyoxyethylene glyceride of 1.0-40.0, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, and mono- long chain alkyl type amine oxide are mentioned for EOp. Also in these surface-active agents, when using it as a deodorizer of the spray type for space, The effect by the perfume which it mentions later that the polymerization of glucose residue which one the alkyl group or alkenyl group of 8-18 added to the place of the 1st place of glucose uses 1.2 - 1.8 alkyl glycoside improves, and a carbon number is preferred. When using it as a deodorizer for textiles, it is preferred that a carbon number uses monoalkyl dimethylamine oxide and fatty-acid-amide propyldimethylamine oxide which have an alkyl group of 8-18.

[0021]As for the loadings in the deodorizer of this invention of these surface-active agents, 0.005 to 10 % of the weight is preferred, and its less than 5 % of the weight is especially preferred, and also it is more preferred to blend by 0.05 to 3% of the weight of concentration as the total quantity of an anionic surfactant and a nonionic surface active agent.

[0022]In this invention, a more suitable deodorant effect can be more preferably acquired for perfume by blending 0.01 to 1% of the weight most preferably 0.005 to 1% of the weight 0.001 to 2% of the weight. Although perfume uses simple substance perfumes, it is preferred to use a compound perfume. As a concrete perfume component which constitutes perfume, as a perfume component with mint system fragrance, besides 1-carvone, 1-menthone, 1-menthol, etc. as natural essential oils, As a perfume component which HAKKAOIRU, peppermint oil, spearmint oil, etc. are mentioned and has citrus system fragrance, As natural essential oils, lemon oil, orange oil, lime oil, grapefruit oil, bergamot oil, lemon grass oil, etc. else [ , such as limonene citral, and dihydro MISENORU ] are mentioned. As a perfume component with herb system fragrance, methyl salicylate, Timor, Besides 1,8-cineole, linalool, a SHITONE roll, geraniol, a terpeneol, camphor, etc., as natural essential oils, Eucalyptus oil, geranium oil, citronella oil, etc. are mentioned, and HINOKIOIRU, SEDA oil, pineapple oil, hiba oil, etc. other than a,b-pinene are mentioned as natural essential oils as a perfume component with the Woody system fragrance.

[0023]1-carvone, geraniol, citral, Timor, 1,8-cineole, peppermint oil, spearmint oil, a lemon grass, and hiba oil among these perfume components, Since it has an antibacterial action, when using it, for example for deodorization of textiles, in order to control generating of the offensive odor by propagation of the bacteria from sebum and a sweat ingredient adhering to textiles, etc., it is especially desirable perfume. The thing in all the perfume components for which the perfume component for which it has said antibacterial action in this invention occupies 10 to 100 % of the



weight especially three to 100% of the weight is preferred.

[0024]As for perfume, it is preferred to blend what was diluted to the compound more than a kind chosen from 2-methyl-2,4-dihydroxybutane, 2-methyl-2,4-dihydroxypentane, 2,4-dihydroxybutane, dipropylene glycol, and tripropylene glycol.

[0025]In the deodorizer of this invention, as a solubilizing agent, further Low-grade (carbon numbers 3-4) alcohols, such as isopropanol, Aromatic-sulfonic-acid salts, such as a polyhydric alcohol class (carbon numbers 2-12) of ethylene glycol, propylene glycol, glycerin, sorbitol, etc., a p-toluenesulfonic-acid salt, and a m-xylene sulfonate, can be blended. It is preferred to blend edible coloring matter, a thickener, etc. by request, and to blend preservation from decay and antifungal agents, such as methylparaben, a sodium benzoate salt, and the pro cheating on the fare BDN.

[0026]The usual additive agents, such as an antioxidant, an antiseptic, coloring matter, and an ultraviolet ray absorbent, can also be added. Using the deodorizer of this invention, it can respond and the product of a liquid, powder, gel, and various shape of granular \*\* can be obtained. The deodorizer of this invention can also be used combining other deodorizers.

[0027]A spray type deodorizer is obtained by filling up a spray container with the deodorizer of this invention. As a spray container, for example Fig. 1 of JP,S50-78909,A, It is good to use the accumulator trigger which is excellent in the container with a spray of the mist type 1 time of whose spray volume as shown in Fig. 3 or Fig. 4 is 0.2 ml - about 0.5 ml, liquid lappet tightness as shown in Fig. 1 of JP,H4-37554,U, or the homogeneity of spraying.

[0028]The deodorizer of this invention has high safety [ as opposed to a human body at neutrality ], the spray of it may be carried out to the article which may touch the bodies, such as dress, socks, a carpet, a sofa, a sheet of a car, and a curtain, and a spray may be directly carried out to the body. It may use impregnating with a sheet or a paper napkin. The deodorizer of this invention is applicable to deodorization of the offensive odor in a garbage can, a kitchen garbage, and a refrigerator, the offensive odor of sewage disposal, the offensive odor of a dust disposal plant, the offensive odor of a cattle stall, etc.

[0029]

[Effect of the Invention]According to this invention, the high deodorizer of an effect can be obtained low [ a deodorizer's own characteristic bad smell ] to various malodorous components, such as lower fatty acid, amines, mercaptans with high safety to a human body.

[0030]

[Example](Measurement of a deodorant effect) The deodorant effect was measured, using ammonia of a nitrogen system offensive odor, the methyl mercaptan of a sulfur-systems offensive odor, and the isovaleric acid of lower fatty acid as a malodorous substance.

[0031]First, preparation of an offensive odor reference solution was poured into a 100-ml glass bottle by the deed micro syringe as follows, the offensive odor concentration in a glass bottle was measured with the indicator tube of the gas tech, and it was presupposed that it is blank. Ammonia poured in one microliter of things which diluted the 28% of marketing ammonia solution 3 times at that time. The blank ammonia concentration at that time was about 700 ppm. Methyl mercaptan did 2microL pouring of a commercial methyl mercaptan ampul (1microg/1microL). The blank methyl mercaptan concentration at that time was about 5 ppm. Isovaleric acid did 0.3microL pouring of a commercial reagent as it was. The blank isovaleric acid concentration at that time was about 100 ppm.

[0032](Preparation of a deodorizer)

Reference example 1 (preparation of the deodorizer 1)

\*\*\*\*- 1, the 2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g (0.087 mol), and the 48% potassium hydroxide solution 17g were melted in 50 g of ion exchange water. 4g (0.044 mol) of glyoxylic acid monohydrate was added to the solution, pH (25 \*\*) was adjusted to seven, and with ion exchange water, the whole quantity was 100 g and was evaluated as the deodorizer 1. When the pH change value of this deodorizer 1 was measured by the aforementioned method, it was 0.02 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0033]Reference example 2 (preparation of the deodorizer 2)

\*\*\*\*- 1, the 2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g (0.087 mol), and the 48% potassium hydroxide solution 17g were melted in 50 g of ion exchange water. 3.9g (0.044 mol) of pyruvic acid was added to the solution, pH (25 \*\*) was adjusted to seven, and with ion exchange water, the whole quantity was 100 g and was evaluated as the deodorizer 2. When the pH change value of this deodorizer 2 was measured by the aforementioned method, it was 0.02 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0034]Reference example 3 (preparation of the deodorizer 3)

It 4-methylcyclohexane 1,2-dicarboxylic-acid 16.2g (0.082 mol) Used instead of the \*\*\*\*- 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g of the reference example 1, and also the deodorizer 3 was prepared and evaluated like the reference example 1. When the pH change value of this deodorizer 3 was measured by the aforementioned method, it was 0.03 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0035]reference example 4 (preparation of the deodorizer 4)

Used the phosphoric acid 8g (0.082 mol) instead of the \*\*\*\*- 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g of the reference example 1, and sodium hydroxide solution was used 48% instead of the potassium hydroxide solution 48%, and also the deodorizer 4 was prepared and evaluated like the reference example 1. When the pH change value of this deodorizer 4 was measured by the aforementioned method, it was 0.03 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0036]50 mg of the deodorizers 1-4 prepared in one to working example 4 reference example was put into a 100-ml

glass bottle, the offensive odor reference solution of the same quantity as the quantity which asked for the blank was thrown in, and it shook for 20 minutes at the room temperature with the shaker (a part for 120 times/). The offensive odor concentration in a glass bottle was measured with the gas tech indicator tube, and it asked for the deodorization rate according to the following formulas.

Deodorization rate (%) = [(residual concentration in blank concentration-sample)/--- blank concentration] x100.

[0037]As the comparative example 1, 50 mg of 3.3 % of the weight of glyoxylic acid solution, 50 mg of neutral water solutions which dissolved in 50 mg of 3.9 % of the weight of pyruvic acid solution as the comparative example 2, dissolved \*\*\*\*- 1, the 2-cyclohexanedicarboxylic acid 15g, and the 48% potassium hydroxide solution 17g in ion exchange water as the comparative example 3, and set the whole quantity to 100 g are used, The deodorant effect as well as working example was compared. When the pH change value of the solution (deodorizer) of the comparative examples 1 and 2 was measured by the aforementioned method, it was 0.4 to addition of 0.1N hydrochloric acid aqueous solution.

[0038]moreover --- carrying out the spray of the deodorizer 1g to the cheesecloth of 10 cm around, in order to see the smell of the deodorizer itself --- five skillful panelists --- the existence of an acid smell --- 3; --- a strong acid smell, 2; acid smell, and 1; --- it evaluated faintly in four steps of an acid smell and 0; no odor, and the average value was calculated. The result was summarized in Table 2.

[0039]

[Table 2]

		消臭剤	消臭率(%)			布にスプレーした 消臭剤の臭い
			アンモニア	イソ吉草酸	メチルメルカプタン	
実施例	1	消臭剤1	97	90	80	0
	2	消臭剤2	98	85	60	0.5
	3	消臭剤3	98	91	82	0
	4	消臭剤4	95	90	80	0
比較例	1	グリオキシル酸	99	0	82	3
	2	ピルビン酸	99	0	63	3
	3	シス-1,2-シクロヘキサ ジカルボン酸カリウム	95	95	11	0

[0040]Like the result shown in Table 2, the deodorizer of this invention does not almost have a smell in the deodorizer itself, and the high deodorant effect was accepted again to all types, such as ammonia, isovaleric acid, and methyl mercaptan, of offensive odor.

[Translation done.]

